

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-276337

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

F01N 3/02

B01D 53/94

B01J 35/10

F01N 3/28

F02D 41/04

(21)Application number : 2001-073906

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.2001

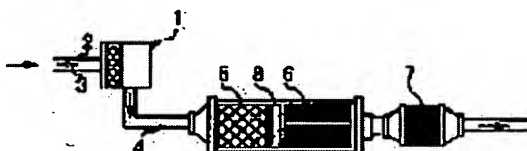
(72)Inventor : AKAMA HIROSHI  
KAMIJO MOTOHISA  
KANEKO HIROAKI

## (54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance exhaust emission control efficiency of PM (particulate matters) in an internal combustion engine (a diesel engine in particular).

**SOLUTION:** An oxidation catalyst 5 has an SOF purifying function for adsorbing and purifying a soluble organic compound (SOF) from an upstream side and an NO oxidation function for oxidizing nitrogen monoxide (NO) in an exhaust gas to generate nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>). An NOx trap catalyst 8 has a function for storing NO<sub>2</sub> in the exhaust gas which flows when exhaust gas temperature is less than a predetermined temperature, and for emitting the stored NO<sub>2</sub> when the exhaust gas temperature is higher than the predetermined temperature. A filter 6 collects the PM in the exhaust gas. An NOx reduction catalyst 7 has a function for reducing and purifying NOx in the exhaust gas. The oxidation catalyst 5, the NOx trap catalyst 8, the filter 6, and the NOx reduction catalyst 7 are sequentially arranged in an exhaust pipe 4 of the diesel engine 1. Accordingly, combustion efficiency of PM, in particular, C (dry soot) is enhanced using NO<sub>2</sub>, thereby improving a filter continuous regeneration efficiency.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-276337  
(P2002-276337A)

(43) 公開日 平成14年 9 月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
F 0 1 N 3/02	3 2 1 3 0 1	F 0 1 N 3/02	3 2 1 A 3 G 0 9 0 3 0 1 C 3 G 0 9 1 3 0 1 E 3 G 3 0 1
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 35/10	3 0 1 F 4 D 0 4 8
B 0 1 J 35/10	3 0 1	F 0 1 N 3/28	J 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-73906(P2001-73906)

(22) 出願日 平成13年 3 月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

(72) 発明者 赤間 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 上條 元久

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 100078330

弁理士 笹島 富二雄

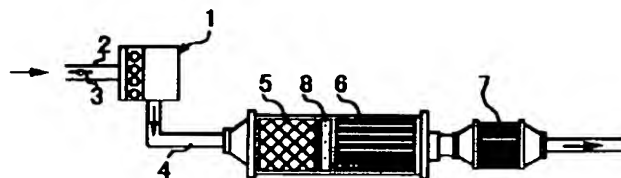
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 内燃機関（特にディーゼルエンジン）のPM（パーティキュレート微粒子）の浄化効率を高める。

【解決手段】 ディーゼルエンジン1の排気管4に、上流側から可溶性有機化合物（SOF）を吸着・浄化するSOF浄化機能と排気中の一酸化窒素（NO）を酸化して二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）を生成するNO酸化機能とを有する酸化触媒5、排気温度が所定温度未満のとき流入する排気中のNO<sub>2</sub>を貯蔵し、所定温度以上のとき貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する機能を有するNO<sub>x</sub>トラップ触媒8、排気中のPMを捕集するフィルタ6、排気中のNO<sub>x</sub>を還元浄化する機能を有したNO<sub>x</sub>還元触媒7を順次配置する。これにより、NO<sub>2</sub>を利用してPM特にC（ドライソート）の燃焼効率が高められ、フィルタの連続再生効果が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】内燃機関の排気通路に設置され、流入する排気中のパーティキュレート粒子（PM）を捕集するフィルタと、

該フィルタの上流側に配置され、流入する排気中の可溶性有機化合物（SOF）を吸着・浄化するSOF浄化機能と、流入する排気中の一酸化窒素（NO）を酸化して二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）を生成するNO酸化機能と、を有する触媒と、

を備えたことを特徴とする内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2】前記フィルタのPM捕集面上に、前記SOF浄化機能と前記NO酸化機能とを有する触媒の層が積層されて一体に形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3】前記SOF浄化機能と前記NO酸化機能とを有する触媒と、該触媒下流側の前記フィルタとの間に、排気温度が所定温度未満のとき流入する排気中のNO<sub>2</sub>を貯蔵し、所定温度以上のとき貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する機能を有するNOxトラップ触媒を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 4】前記フィルタのPM捕集面上に、前記NOxトラップ触媒の層を間に介して、前記SOF浄化機能と前記NO酸化機能とを有する触媒が、順次積層されて一体に形成されていることを特徴とする請求項 3 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 5】前記SOF浄化機能と前記NO酸化機能とを有する触媒は、平均細孔径 50 nm 以下のメソ孔を有し、かつ 250 m<sup>2</sup>/g 以上の比表面積を有する多孔材を備えることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 つに記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 6】前記多孔材は、珪素（Si）、アルミニウム（Al）、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）、マグネシウム（Mg）から選ばれた 1 種以上の元素の酸化物からなる多孔体であることを特徴とする請求項 5 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 7】前記フィルタ上に、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、コバルト（Co）、銅（Cu）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、アルカリ、アルカリ土類、希土類から選ばれた 1 種以上の元素を担持したことを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 つに記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 8】前記NOxトラップ触媒は、貴金属を含有せず、ナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）、カリウム（K）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）から選ばれた 1 種以上の元素を含有することを特徴とする請求項 3 ～請求項 7 のいずれか 1 つに記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 9】前記NOxトラップ触媒は、Na、Mg、K、Ni、Mnから選ばれた 1 種以上の元素を、比表面積が 180 m<sup>2</sup>/g 以上の耐火性無機酸化物に 5 wt %

以上 30 wt % 以下となるように担持、含有させて得られることを特徴とする請求項 8 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 10】排気温度を、前記NOxトラップ触媒に排気中のNO<sub>2</sub>を貯蔵する温度と、貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する温度とに、周期的に変化させる制御を行うことを特徴とする請求項 3 ～請求項 9 のいずれか 1 つに記載の内燃機関の浄化装置。

【請求項 11】前記フィルタの下流側に、NOxを還元浄化する機能を有したNOx還元触媒を配置したことを特徴とする請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 つに記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 12】前記フィルタの下流側に、NOxを還元浄化する機能を有したNOx還元触媒を配置すると共に、

前記排気温度を、前記NOxトラップ触媒に貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する温度としたときに、前記NOxを還元浄化する機能を有したNOx還元触媒の入口における排気空燃比をストイキまたはリッチに制御することを特徴とする請求項 10 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 13】前記NOx還元触媒の層が、前記フィルタの排気出口面上に積層されていることを特徴とする請求項 11 または請求項 12 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関の排気を浄化する技術に関し、特に、フィルタ及び触媒を用いて排気中のPMを高効率で浄化する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、内燃機関、特にディーゼルエンジンでは、排気中のPM（カーボンC及び可溶性有機化合物SOF）を捕集し、捕集したPMを燃焼除去して浄化するとともに、再度PMを捕集できるようにフィルタを再生することが、一般的に行われている。

【0003】前記フィルタを連続的に再生する技術として、ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ（DPF）の上流に、NOをNO<sub>2</sub>に酸化する酸化触媒を配置することで、排温が低くともNO<sub>2</sub>によりDPFに捕集されたC及びSOFを燃焼させる技術がある（特許第3012249号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術では、DPFに捕集されたCをNO<sub>2</sub>で燃焼するとき（C+NO<sub>2</sub>）の反応速度は、SOFをNO<sub>2</sub>で燃焼するとき（SOF+NO<sub>2</sub>）の反応速度より遅いため、Cの燃焼に使われるNO<sub>2</sub>量がSOFの燃焼に使われるNO<sub>2</sub>より少なく、結果としてCが燃焼し難くなるといった問題があった。

【0005】本発明は、このような状況に鑑みてなされ

たものであり、フィルタに捕集されたPMのうち、SOF分によるNO<sub>x</sub>消費を抑えてCの燃焼を促進することにより、フィルタの連続再生が良好に行われるようにした排気浄化装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】このため、請求項1に係る発明は、内燃機関の排気通路に設置され、流入する排気中のパーティキュレート粒子(PM)を捕集するフィルタと、該フィルタの上流側に配置され、流入する排気中の可溶性有機化合物(SOF)を吸着・浄化するSO

F浄化機能と、流入する排気中の一酸化窒素(NO)を酸化して二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)を生成するNO酸化機能とを有する触媒を備えることを特徴とする。

【0007】請求項1に係る発明によると、フィルタ上

流側の触媒のSOF浄化機能により、排気中のSOFを燃焼除去でき、その結果、該触媒によって生成されたNO<sub>2</sub>が、フィルタに捕集されたC(ドライスト)の燃焼に集中的に消費されるので、C(ドライスト)も効率良く燃焼除去できる。

【0008】また、請求項2に係る発明は、前記フィルタのPM捕集面上に、前記SOF浄化機能と前記NO酸化機能とを有する触媒の層が積層されて一体に形成されていることを特徴とする。請求項2に係る発明によると、触媒が、PM捕集面上にコーティングなどによって積層することで、フィルタに一体化されるので、装置をコンパクト化できる。

【0009】また、請求項3に係る発明は、前記SOF浄化機能と前記NO酸化機能とを有する触媒と、該触媒下流側の前記フィルタとの間に、排気温度が所定温度未満のとき流入する排気中のNO<sub>2</sub>を貯蔵し、所定温度以上

のとき貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する機能を有するNO<sub>x</sub>トラップ触媒を備えることを特徴とする。

【0010】請求項3に係る発明によると、フィルタ上流の触媒で生成されたNO<sub>2</sub>を、排気温度の低温時にNO<sub>x</sub>トラップ触媒に貯蔵しておき、高温になったときに貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出して、フィルタに供給することにより、フィルタに捕集されているPMを効率良く、燃焼除去できる。

【0011】特に、ディーゼルエンジンでは排温が一般に低く、低温である頻度が高いため、触媒でNO<sub>2</sub>が生成されても低温時には、フィルタに捕集されたPM、特にC(ドライスト)との反応速度が遅く、大部分がドライストの燃焼に供することなく排出されるのを、NO<sub>x</sub>トラップ触媒によって効果的に防止できる。すなわち、上記のようにNO<sub>x</sub>トラップ触媒にNO<sub>2</sub>を貯蔵しておくことで、該NO<sub>2</sub>が放出される上記所定温度が400°C程度の場合、NO<sub>2</sub>放出時にはドライストとNO<sub>2</sub>との反応も早くなるので、効率よくPMを燃焼除去できる。

【0012】特に、このような排気温度条件の場合に

は、特開平8-338229号公報に開示されるような従来提案では、フィルタ入口位置でNO<sub>x</sub>がN<sub>2</sub>にまで還元されるため、PMを燃焼除去できなくなる。本発明におけるNO<sub>x</sub>トラップ触媒ではNO<sub>x</sub>還元能を有さず、NO<sub>2</sub>の形態のままPM粒子と接触できるため、PMを燃焼除去できるのである。排気温度が300°C以上420°C以下、好ましくは350°C以上400°C以下の範囲に含まれる特性のNO<sub>x</sub>トラップ触媒を用いることで期待する上記効果はより一層有効に発揮できる。

【0013】また、請求項4に係る発明は、前記フィルタのPM捕集面上に、前記NO<sub>x</sub>トラップ触媒の層を間に介して、前記SOF浄化機能と前記NO酸化機能とを有する触媒が、順次積層されて一体に形成されていることを特徴とする。請求項4に係る発明によると、前記2種類の触媒が、フィルタのPM捕集面上に順次積層して、フィルタに一体化されるので、装置を極力コンパクト化できる。

【0014】また、請求項5に係る発明は、前記SOF浄化機能と前記NO酸化機能とを有する触媒は、平均細孔径50nm以下のメソ孔を有し、かつ250m<sup>2</sup>/g以上の比表面積を有する多孔材を備えることを特徴とする。請求項5に係る発明によると、上記のように、孔径および比表面積を設定することで、触媒のSOF吸着機能を高めることができる。

【0015】また、請求項6に係る発明は、前記多孔材は、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)から選ばれた1種以上の元素の酸化物からなる多孔体であることを特徴とする。請求項6に係る発明によると、排気中のSOFは、分子径が大きいため、その捕捉効率を高めるには、高比表面積、高細孔容積を有する多孔体が有効であり、該SOF成分の分子径に見合った大きな細孔径のメソ孔を有する材料として、上記酸化物が適する。

【0016】また、請求項7に係る発明は、前記フィルタ上に、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、コバルト(Co)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、アルカリ、アルカリ土類、希土類から選ばれた1種以上の元素を担持したことを特徴とする。請求項7に係る発明によると、フィルタ上に担持された元素(触媒成分)により、フィルタ内部で排気中の気体状可燃成分を燃焼させ、その燃焼熱によりNO<sub>2</sub>とC(ドライスト)との反応を促進させることができる。ここで、気体状可燃成分とは、沸点の比較的低い通常の炭化水素成分であり、200°C以上の温度があれば、前記触媒成分により酸化することができる。

【0017】また、請求項8に係る発明は、前記NO<sub>x</sub>トラップ触媒は、貴金属を含有せず、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、カリウム(K)、ニッケ

ル(Ni)、マンガン(Mn)から選ばれた1種以上の元素を含有することを特徴とする。請求項8に係る発明によると、上記貴金属以外の元素をNO<sub>x</sub>トラップ触媒の触媒として含有することにより、貯蔵したNO<sub>x</sub>を放出できる温度が比較的低くなり(420°C以下)、排気温度が低いディーゼルエンジンなどでも高温条件で、NO<sub>x</sub>が放出されてフィルタに捕集されたCを燃焼除去することができる。

【0018】また、請求項9に係る発明は、前記NO<sub>x</sub>トラップ触媒は、Na, Mg, K, Ni, Mnから選ばれた1種以上の元素を、比表面積が180m<sup>2</sup>/g以上の耐火性無機酸化物に5wt%以上30wt%以下となるように担持、含有させて得られることを特徴とする。請求項9に係る発明によると、前記NO<sub>x</sub>貯蔵用の元素が、比表面積が180m<sup>2</sup>/g以上の耐火性無機酸化物に5wt%未満では、貯蔵サイトが少なくなるため十分な貯蔵効果が得られず、また、30wt%を超えると比表面積が低下して、やはり、貯蔵サイトが少なくなつて十分な貯蔵効果が得られなくなるので、上記の範囲に設定することで良好な貯蔵効果を得られる。

【0019】また、請求項10に係る発明は、排気温度を、前記NO<sub>x</sub>トラップ触媒に排気中のNO<sub>2</sub>を貯蔵する温度と、貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する温度とに、周期的に変化させる制御を行うことを特徴とする。請求項10に係る発明によると、上記排気温度制御によって、NO<sub>x</sub>トラップ触媒へのNO<sub>x</sub>の貯蔵と放出が繰り返され、PMの燃焼を効率良く行うことができる。また、フィルタのPM捕集量及びNO<sub>x</sub>トラップ触媒のNO<sub>x</sub>貯蔵量に応じて、排温制御を行えば、PM燃焼処理に最適なNO<sub>2</sub>利用量を設計できるため、NO<sub>2</sub>利用効率を格段に高

めることができる。

【0020】また、請求項11に係る発明は、前記フィルタの下流側に、NO<sub>x</sub>を還元浄化する機能を有したNO<sub>x</sub>還元触媒を配置したことを特徴とする。請求項11に係る発明によると、PMを燃焼した後に排出されるNO<sub>x</sub>を、NO<sub>x</sub>還元触媒によって還元浄化処理することができる。

【0021】また、請求項12に係る発明は、前記フィルタの下流側に、NO<sub>x</sub>を還元浄化する機能を有したNO<sub>x</sub>還元触媒を配置すると共に、前記排気温度を、前記NO<sub>x</sub>トラップ触媒に貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する温度としたときに、前記NO<sub>x</sub>を還元浄化する機能を有したNO<sub>x</sub>還元触媒の入口における排気空燃比をストイキまたはリッチに制御することを特徴とする。

【0022】請求項12に係る発明によると、NO<sub>x</sub>トラップ触媒に貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する排気温度とすることで、PM特にCの燃焼浄化効率を高めつつ、フィルタから放出される余剰のNO<sub>2</sub>をNO<sub>x</sub>還元触媒に流入する前に、リッチ化された排気によってある程度還元浄化しておくことで、NO<sub>x</sub>還元触媒の負担を軽減し、N

NO<sub>x</sub>浄化効率をより高めることができる。

【0023】また、請求項13に係る発明は、前記NO<sub>x</sub>還元触媒の層が、前記フィルタの排気出口面上に積層されていることを特徴とする。請求項13に係る発明によると、前記NO<sub>x</sub>還元触媒が、フィルタに一体化されるので、装置をコンパクト化できる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る排気浄化装置について説明する。本装置の基本的な構成は、内燃機関の排気通路の上流側から、SOF(可溶性有機化合物)を吸着・浄化するSOF浄化機能と、NOを酸化してNO<sub>2</sub>を生成するNO酸化機能とを有する触媒(以下、酸化触媒と称す)と、PMを捕集するためのフィルタとを順次配置したものである。

【0025】上流側の酸化触媒には、触媒容積1リットル当たり1.3g以上5g以下の量の貴金属(例えばPt)を含有させる。すなわち、1.3g/L未満の貴金属量では200°Cあるいはそれ以下の低温域でのHC, CO, SOFの浄化率が不十分になるとともに、200~250°Cの温度域ではNO<sub>x</sub>の還元反応が進み、NO<sub>x</sub>が消費されてしまう。一方、Pt含有量が5g/Lを超えるとSOFによるNO<sub>x</sub>還元反応も起こり、やはりNO<sub>x</sub>を消費してしまう。そこで、低温酸化活性とNO<sub>2</sub>生成を両立させるには1.3g/L以上5g/L以下の貴金属(Pt)担持量を選ぶのが好ましい。

【0026】さらに、この酸化触媒には、平均細孔径が50nm以下のメソ孔を有し、かつ250m<sup>2</sup>/g以上の比表面積を有する多孔材を含有させる。具体例としては、いわゆる、メソポーラスシリカ、メソポーラスアルミナ、メソポーラスジルコニア、メソポーラスチタニア等と称せられる酸化物多孔体があげられ、例えば、界面活性剤を用いてゾルゲル法によって得ることができる。また、モルデナイト、MFI、フェリエライト、ゼオライトβ等のゼオライトや、ヘクトライト、モンモリロナイト等の層状粘土鉱物も用いることができる。これらの多孔体添加効果は、フィルタ前でSOFを効率よく、しかもできるだけ多く吸着捕捉するとともに、気相酸素を利用してSOF成分を酸化除去することにより、フィルタでのPM燃焼におけるNO<sub>2</sub>の有効利用率を高めることが狙いである。

【0027】また、上記フィルタとしては、各種構造を有するものが有効であり、例えば、セラミック繊維の織布または不織布からなる深層濾過型のフィルタ、セラミックハニカムの通路を交互に目詰めしたウォールフロータイプのフィルタ等を用いることができる。上記基本的な構成に加えて、前記酸化触媒とフィルタとの間に、排気温度が所定温度未満のとき流入する排気中のNO<sub>2</sub>を貯蔵し、所定温度以上のとき貯蔵したNO<sub>2</sub>を放出する機能を有するNO<sub>x</sub>トラップ触媒を配置することで、N

$\text{O}_2$ の有効利用率をさらに高めることができる。この場合、上流側に配置された酸化触媒は、 $\text{NO}_x$ トラップ触媒の $\text{NO}_x$ 貯蔵能力を促進させることができるという相乗効果を有する。すなわち、前記酸化触媒は、 $\text{SO}_2$ のみならず、低沸点の $\text{HC}$ 類を吸着、酸化することができる。該還元成分は、容易に $\text{NO}_x$ 貯蔵材表面に吸着し、 $\text{NO}_x$ の貯蔵を阻害する。そのため、 $\text{NO}_x$ 貯蔵の前段で該還元成分を除去することにより、 $\text{NO}_x$ トラップ触媒への $\text{NO}_x$ 貯蔵効果を最大限発揮させることができ、同時に、還元成分の燃焼による排温上昇効果等も期待できる。

【0028】また、フィルタ下流側に $\text{NO}_x$ 還元触媒を配置することにより、 $\text{NO}_x$ 浄化性能を高めることができる。該 $\text{NO}_x$ 還元触媒は $\text{NO}_x$ を吸着及び還元する機能を有するが、例えば、 $\text{Pt}$ を含有させ、かつアルカリ、アルカリ土類及び希土類から選ばれた1種以上の元素を含有する触媒も有効である。これは、フィルタ上に貯まった $\text{PM}$ 分を浄化する際に多量に発生する $\text{NO}_x$ を浄化するために吸着及び還元能力を高めるためである。したがって、本 $\text{NO}_x$ 還元触媒は、フィルタの下流側に設置するが、フィルタの排気出口側にコーティングしても有効である。

【0029】〔実施例〕以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

本発明に係る排気浄化装置の実施例1を図1に示す。図において、エンジン1は、コモンレールシステムを備えた4気筒-2.5Lの直噴型ディーゼルエンジンである。エンジン1の吸気管2には吸気絞り弁3が設けられており、供給空気量を制御できるようになっている。エンジン1の排気管4には、容量1.5Lのハニカム型の酸化触媒5と、容量2.5Lのセラミック製ハニカム型のフィルタ6が直列に設定され、さらにその下流には容量1.7Lのハニカム型で $\text{NO}_x$ を吸着及び還元する機能を有する $\text{NO}_x$ 還元触媒7が設置されている。

【0030】前記酸化触媒5は、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ 及び $\text{SO}_2$ 分を吸着、酸化する機能を有し、例えば以下のようにして得られる。 $\text{Pt}$ 濃度が約4wt%のジニトロジアンミン $\text{Pt}$ 水溶液を用い、含浸法によって比表面積 $220\text{ m}^2/\text{g}$ の $\gamma$ アルミナを主成分とする活性アルミナに $\text{Pt}$ を3.5wt%担持させる。この $\text{Pt}/\gamma$ アルミナ粉末を、比表面積約 $830\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 $3.2\text{ nm}$ のポーラスシリカ及び比表面積 $450\text{ m}^2/\text{g}$ のゼオライト $\beta$ の重量比50/50の混合粉とベーマイト粉末とともに4:3:1の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを1wt%加え、水と混合し、直径7mmのアルミナボールを入れた磁性ボールミルポット中で60分間混合してスラリー液を得る。該スラリーを1平方インチ当たり400セルの通気孔を有するコージェライ

トハニカム1.5Lにコーティング、乾燥、焼成の過程を経て、 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ 及び $\text{SO}_2$ 分を吸着、酸化する機能を有するハニカム触媒を得る。

【0031】また、前記フィルタ6は、例えば、 $\text{SiC}$ からなり、1平方インチ当たり約200セルの通気孔に対し、隣接するセルの通気孔の上流端と下流端とを交互に目詰めをして得られたフィルタであり、通気孔間を仕切る隔壁が、平均約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の気孔径を有し、下流端が目詰めされた通気孔内に流入した排気が、前記隔壁の気孔を介して隣接する通気孔に流出する際に、排気中の $\text{PM}$ を隔壁表面に捕集する。

【0032】また、前記 $\text{NO}_x$ 還元触媒7は、例えば以下のようにして得られる。上記酸化触媒と同様の製法を用いて1平方インチ当たり約400セルの通気孔を有する1.7Lのコージェライトハニカムに $\text{Pt}$ 及び $\text{Rh}$ を担持した活性アルミナ層を形成させる。次いで、含浸法により該ハニカム触媒に $\text{Ba}$ 及び $\text{Na}$ を担持させることにより、 $\text{NO}_x$ 還元触媒が得られる。

#### 【0033】実施例2

図2に示すように、上記実施例1の構成において、前記酸化触媒5とフィルタ6の間に、排気温度が所定温度未満のとき流入する排気中の $\text{NO}_x$ を貯蔵し、所定温度以上のとき貯蔵した $\text{NO}_x$ を放出する機能を有する $\text{NO}_x$ トラップ触媒8を設置して構成される。

【0034】前記 $\text{NO}_x$ トラップ触媒8は、例えば以下のようにして得られる。硝酸ナトリウム水溶液を用い、含浸法によって比表面積 $220\text{ m}^2/\text{g}$ の $\gamma$ アルミナを主成分とする活性アルミナに $\text{Na}$ を約10wt%担持する。この $\text{Na}/\gamma$ アルミナ粉末に硝酸酸性アルミナゾルを1wt%加え、水と混合し、直径7mmのアルミナボールを入れた磁性ボールミルポット中で60分間混合してスラリー液を得る。該スラリーを1平方インチ当たり約400セルの通気孔を有するコージェライトハニカム0.5Lにコーティングし、乾燥、焼成の過程を経て $\text{NO}_x$ トラップ触媒が得られる。

#### 【0035】実施例3

実施例2において、酸化触媒5に用いたポーラスシリカを比表面積約 $680\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 $4.4\text{ nm}$ のポーラスアルミナに換え、それ以外は同様にして、実施例3の装置を構成する。

#### 実施例4

実施例2において、 $\text{NO}_x$ トラップ触媒8の $\text{Na}$ を $\text{K}$ に換え、それ以外は同様にして、実施例4の装置を構成する。

#### 【0036】実施例5

実施例2において、 $\text{NO}_x$ トラップ触媒8の $\text{Na}$ を $\text{Na} + \text{Mg}$ に換え、それ以外は同様にして、実施例5の装置を構成する。

#### 実施例6

実施例2において、 $\text{NO}_x$ トラップ触媒8の $\text{Na}$ を $\text{K} +$

Ni + Mnに換え、それ以外は同様にして、実施例 6 の装置を構成する。

#### 【0037】実施例 7

実施例 2 において、酸化触媒 5 に用いたポーラスシリカとゼオライト  $\beta$  の混合粉を、比表面積約  $390 \text{ m}^2/\text{g}$  の MF1 ゼオライト及び約  $360 \text{ m}^2/\text{g}$  のモルデナイト混合粉に換え、それ以外は同様にして、実施例 7 の装置を構成する。

#### 比較例

図 3 に示すように、実施例 1 において、フィルタ 6 と  $\text{NO}_x$  還元触媒 7 の配置を逆にし、 $\text{NO}_x$  還元触媒 7 をフィルタ 6 の上流に配置したものである。

【0038】〔試験例〕コモンレールシステムを備えた 4 気筒 2.5 L の直噴型ディーゼルエンジンを設置したエンジンダイナモ装置を用いて、前記各実施例及び比較例に係る装置（触媒－フィルタシステム）の PM、 $\text{NO}_x$ 、CO、HC の浄化性能及び圧力損失を測定した。本評価装置では、システム入口の排気温度は、エンジンの負荷、吸気絞り及びコモンレールシステムによるアフターインジェクションにより制御できるようになってい

る。

【0039】かかるシステムの性能評価法は、フィルタ部の入口温度を  $150^\circ\text{C}$  で 5 分保持した後、 $400^\circ\text{C}$  で 40 秒間保持するパターンを繰り返す過渡性能評価法を用いた。このとき、 $400^\circ\text{C}$  で 40 秒間保持する間に 5 秒間の吸気絞りとコモンレールシステムによるアフターインジェクションで、 $\text{NO}_x$  還元触媒入口における排気中の A/F を 13.2 まで移行させた。本評価試験において用いた軽油はスウェーデンクラス 1 軽油であ

る。

【0040】以下、上記試験における性能評価（PM－ $\text{NO}_x$ －CO－HC の平均低減率）と、フィルタの圧力損失評価を図 4 及び図 5 を参照して説明する。実施例 1 の PM－ $\text{NO}_x$ －CO－HC の平均低減率は、PM 92%－ $\text{NO}_x$  81%－CO 95%－HC 88% の低減率を得た。また、本発明にかかるフィルタ再生機能の評価を表す圧力損失については、初期圧力に対する圧力損失上昇が、40 時間運転後で  $40 \text{ mmHg}$  であった。従来に比較すると、酸化触媒 5 により酸化生成される  $\text{NO}_2$  により、下流側のフィルタ 6 に捕集された C（ドライスト）を燃焼浄化できることにより、圧力損失上昇速度が減少している。ちなみに、 $\text{NO}_x$  還元触媒 7 をフィルタ 6 上流側に配置した比較例では、運転 20 時間後で圧力損失上昇が  $40 \text{ mmHg}$  を超えた。これは、既述の特開平 8-338229 号公報に開示されたものと同様、フィルタ 6 上流側の  $\text{NO}_x$  還元触媒 7 で  $\text{NO}_2$  を  $\text{N}_2$  に還元してしまうと、PM を燃焼除去できなくなり、フィルタ 6 の目詰まりによる圧力損失上昇速度が増大することを示しており、この結果によっても、本発明では  $\text{NO}_2$  が PM の燃焼に有効利用されていることがわかる。

【0041】上記実施例 1 に対して  $\text{NO}_x$  トラップ触媒 8 を介在させた実施例 2 では、PM 92%－ $\text{NO}_x$  83%－CO 97%－HC 90% の低減率を得た。圧力損失については、初期圧力に対する圧力損失上昇が、100 時間運転後で  $18 \text{ mmHg}$  であった。実施例 1 に比較すると、 $\text{NO}_x$  トラップ触媒 8 に低温時に貯蔵した多量の  $\text{NO}_2$  を高温時に放出して C（ドライスト）を燃焼浄化できる効果が大きく増大している。

【0042】実施例 3～実施例 7 についても、高い PM、 $\text{NO}_x$ 、CO、HC の浄化性能を維持しつつ、圧力損失上昇についても 100 時間運転後で  $16 \text{ mmHg}$  ～  $25 \text{ mmHg}$  と良好な結果が得られた。以上のように、本発明にかかる排気浄化装置によれば、 $200^\circ\text{C}$  以下の低排温条件を含む排気を高効率で浄化でき、長時間にわたって安定して運転できることがわかる。

【0043】また、図 6 に示すように、フィルタ 6 の PM 捕集面上に、前記  $\text{NO}_x$  トラップ触媒 8 の層を間に介して前記酸化触媒 5 を積層し、あるいは、図 7 に示すように、フィルタ 6 の排気出口面上に、前記  $\text{NO}_x$  還元触媒 7 の層を積層して一体に形成してもよく、各触媒をフィルタに一体化されることで装置をコンパクト化できる。これらの構成を併用してもよく、全ての触媒とフィルタが一体化されて装置を最大限コンパクト化（特に排気流通方向長さを短縮化）できる。

#### 【0044】

【発明の効果】以上説明した本発明の効果をまとめると、PM 捕集用フィルタの前段に SOF 浄化機能を有する酸化触媒を設けることにより、 $\text{NO}_2$  による PM 燃焼反応が進む条件で集中的に  $\text{NO}_2$  を活用して  $\text{NO}_2$  利用率を高め PM を効率良く浄化でき、 $\text{NO}_x$  トラップ触媒を介在させることにより、さらに、 $\text{NO}_2$  利用率を高め PM の浄化効率を大きく高めることができる。

【0045】また、この時集中的に多く排出される  $\text{NO}_x$  に対しては、 $\text{NO}_x$  吸着及び還元機能を有する  $\text{NO}_x$  還元触媒を追加することにより  $\text{NO}_x$  の高効率浄化も実現できる。本発明では、上記  $\text{NO}_2$  の有効利用率向上と  $\text{NO}_2$ －PM 反応が優勢的に進む条件、さらには  $\text{NO}_x$  を効率よく浄化できる条件を各機能材に与えることで、従来は困難であった  $200^\circ\text{C}$  程度あるいはそれ以下の低排温を含む運転条件でも CO、HC、PM 及び  $\text{NO}_x$  の高効率浄化が可能になる。即ち、本発明によれば、ディーゼルエンジンにおいて、クリーンな排気を実現することで、地球温暖化の問題を含めて環境汚染が少ない、経済性（燃費）に優れた自動車を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明にかかる内燃機関の排気浄化装置における実施例 1 のシステム構成を示す図。

【図 2】同じく実施例 2 のシステム構成を示す図。

【図 3】前記各実施例と比較される比較例のシステム構成を示す図。

【図4】前記各実施例のPM除去性能と圧力損失変化を示す図。

【図5】前記比較例のPM除去性能と圧力損失変化を示す図。

【図6】実施例の変形態様を示す図。

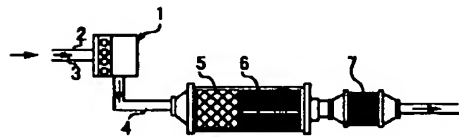
【図7】実施例の別の変形態様を示す図。

【符号の説明】

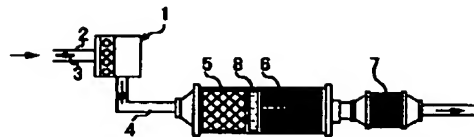
- \* 1 ディーゼルエンジン
- 4 排気管
- 5 酸化触媒
- 6 フィルタ
- 7 NO<sub>x</sub>還元触媒
- 8 NO<sub>x</sub>トラップ触媒

\*

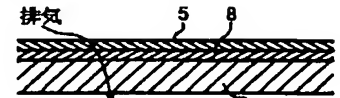
【図1】



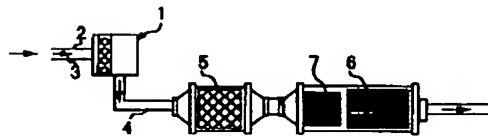
【図2】



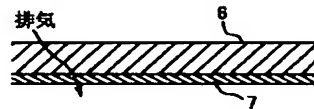
【図6】



【図3】



【図7】



【図5】

比較例のフィルタ触媒システムのPM除去性能と圧力損失変化

比較例	上流側 ← フィルタ触媒システムの構成 → 下流側				性能評価	圧力損失評価
	酸化触媒	Nox貯蔵材	フィルタ	Nox還元触媒	平均低減率	圧損増加分
1	Pt/A12O3 + γ-Al2O3 + ゼオライトβ	Pt·Rh /A12O3 ·Ba·Na	SiC製 ハニカム	—	PM 90% Nox 86% CO 96% HC 90%	20hr 後 40mmHg



【図 4】

実施例のフィルタ触媒システムのPM除去性能と圧力損失変化

実施例	上流側 ← フィルタ触媒システムの構成 → 下流側				性能評価	圧力損失評価
	酸化触媒	Nox貯蔵材	フィルタ	Nox還元触媒	平均低減率	圧損増加分
1	Pt/A12O3+ γ-γ SiO2 + ゼライトβ	—	SiC製 ハニカム	Pt·Rh/A12O3 ·Ba·Na	PM 92% Nox 81% CO 95% HC 88%	40hr後 40mmHg
2	Pt/A12O3+ γ-γ SiO2 + ゼライトβ	Na/A12O3	SiC製 ハニカム	Pt·Rh/A12O3 ·Ba·Na	PM 92% Nox 83% CO 97% HC 90%	100hr後 18mmHg
3	Pt/A12O3+ γ-γ A12O3 + ゼライトβ	Na/A12O3	SiC製 ハニカム	Pt·Rh/A12O3 ·Ba·Na	PM 92% Nox 84% CO 96% HC 89%	100hr後 16mmHg
4	Pt/A12O3+ γ-γ SiO2 + ゼライトβ	K/A12O3	SiC製 ハニカム	Pt·Rh/A12O3 ·Ba·Na	PM 90% Nox 83% CO 96% HC 89%	100hr後 22mmHg
5	Pt/A12O3+ γ-γ SiO2 + ゼライトβ	Na/Mg /A12O3	SiC製 ハニカム	Pt·Rh/A12O3 ·Ba·Na	PM 91% Nox 81% CO 96% HC 90%	100hr後 25mmHg
6	Pt/A12O3+ γ-γ SiO2 + ゼライトβ	K+Ni+Mn /A12O3	SiC製 ハニカム	Pt·Rh/A12O3 ·Ba·Na	PM 90% Nox 81% CO 96% HC 90%	100hr後 23mmHg
7	Pt/A12O3+ MFI+MOR	Na/A12O3	SiC製 ハニカム	Pt·Rh/A12O3 ·Ba·Na	PM 90% Nox 82% CO 97% HC 90%	100hr後 21mmHg

フロントページの続き

(9)

特開 2 0 0 2 - 2 7 6 3 3 7

3 0 1  
F 0 2 D 41/04 3 5 5

F 0 2 D 41/04  
B 0 1 D 53/36

3 0 1 E  
3 5 5  
1 0 1 A  
1 0 2 G  
1 0 3 C

(72) 発明者 金子 浩昭  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

F ターム (参考) 3G090 AA03 EA02  
3G091 AA18 AB02 AB04 AB09 AB11  
AB13 BA11 GA06 GB02W  
GB03W GB04W GB05W GB06W  
GB10X HA10 HA15 HA16  
HA21  
3G301 HA02 JA21 MA01  
4D048 AA06 AB01 BA01Y BA03X  
BA06X BA07Y BA08Y BA11X  
BA14X BA15Y BA18Y BA28X  
BA30X BA31Y BA34Y BA35Y  
BA36Y BA37Y BA38X BA41X  
BB02 BB17 CC32 CC36 CC41  
CC46 CC47 CD01 CD05 CD08  
DA01 DA06 DA20 EA04  
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A  
BA01B BA03A BA03B BA04A  
BA05A BA06A BA07B BC01A  
BC02A BC02B BC03A BC03B  
BC08A BC10A BC10B BC13B  
BC31A BC32A BC38A BC62A  
BC66A BC67A BC68A BC71B  
BC72A BC75A BC75B CA03  
CA07 CA08 CA13 DA06 EA19  
EC03X EC03Y EC04X EC04Y  
EC05X EC11X EC12X EC13X  
EC14X EC14Y EC22Y EE06  
FA02 FA03 FB14 FB23 ZA19B  
ZA35A ZA35B